

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 37 29 566 A 1

⑯ Aktenzeichen: P 37 29 566.7  
⑯ Anmeldetag: 4. 9. 87  
⑯ Offenlegungstag: 16. 3. 89



⑯ Int. Cl. 4:  
C 08 G 85/00

C 08 G 83/00  
C 08 G 73/02  
C 09 D 5/24  
C 09 K 3/16  
H 01 B 3/18  
H 01 L 21/322  
H 05 F 1/00  
H 01 G 9/00  
H 01 L 29/86  
H 01 L 29/70  
H 01 L 31/06  
// H05K 9/00

DE 37 29 566 A 1

⑯ Anmelder:

Zipperling Kessler & Co (GmbH & Co), 2070  
Ahrensburg, DE

⑯ Vertreter:

Frhr. von Uexküll, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Graf zu  
Stolberg-Wernigerode, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Suchantke, J., Dipl.-Ing.; Huber, A., Dipl.-Ing.; von  
Kameke, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Voelker, I.,  
Dipl.-Biol., Pat.-Anwälte, 2000 Hamburg

⑯ Erfinder:

Weßling, Bernhard, Dr., 2071 Tremsbüttel, DE; Volk,  
Harald, Dr., 2072 Bargteheide, DE; Blättner,  
Susanne, 2050 Hamburg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Intrinsisch leitfähiges Polymer in Form eines dispergierbaren Feststoffes, dessen Herstellung und dessen  
Verwendung

Ein intrinsisch leitfähiges Polymer liegt in Form eines dispergierbaren Feststoffes aus Primärteilchen mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 500 nm und mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von > 15 m<sup>2</sup>/g vor, wobei vorzugsweise im Teilchengrößenbereich > 500 nm nicht mehr als 20% Aggregate mit einer durchschnittlichen Größe > 1 µm vorhanden sind.

Zur Herstellung führt man die Polymerisation in einem Lösungsmittel durch, in welchem das jeweilige Monomer löslich ist oder kolloid-dispers vorliegt, das gebildete Polymer jedoch unlöslich ist, wobei die Viskosität der Monomerlösung oder -dispersion vor Beginn der Polymerisationsreaktion > 0,9 mPa·sec beträgt.

DE 37 29 566 A 1

## Patentansprüche

1. Intrinsicisch leitfähiges Polymer, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form eines dispergierbaren Feststoffes aus Primärteilchen mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 500 nm und mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von  $> 15 \text{ m}^2/\text{g}$  vorliegt.
- 5 2. Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es aus Polyanilin besteht.
3. Polymer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es im Teilchengrößenbereich  $> 500 \text{ nm}$  nicht mehr als 20% Aggregate mit einer durchschnittlichen Größe  $> 1 \mu\text{m}$  enthält.
- 10 4. Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es in getrockneter Form eine Reinheit von mindestens 90% aufweist.
- 5 5. Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das leitfähige Polymer in durch Oxidation oder Protonierung reversibel dotierter Form vorliegt.
- 10 6. Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es keine Gegenionen mit einem Molekulargewicht von mehr als 1000 enthält.
- 15 7. Verfahren zur Herstellung der intrinsicisch leitfähigen Polymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in einem Lösungsmittel durchführt, in welchem das jeweilige Monomer löslich ist oder kolloid-dispers vorliegt, das gebildete Polymer jedoch unlöslich ist, wobei die Viskosität der Monomerlösung oder -dispersion vor Beginn der Polymerisationsreaktion  $> 0,9 \text{ mPa} \cdot \text{sec}$  beträgt, und das gebildete Polymer abfiltriert.
- 20 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Viskosität der Monomerlösung oder -dispersion durch Zusatz eines im Reaktionsmedium löslichen, die Viskosität erhöhenden organischen Stoffes einstellt.
- 25 9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Erhöhung der Viskosität des Reaktionsmediums und/oder zur Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperatur von  $\leq 5^\circ\text{C}$  polymerisiert.
- 10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation so durchführt, daß die Monomerkonzentration in der Lösung oder Dispersion 20 Gew.-% jeweils nicht überschreitet.
- 30 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das Monomer entsprechend dem Fortschreiten der Polymerisation zudosiert.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation unter starker mechanischer Agitation durchführt.
- 35 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Bildung einer Monomerdispersion Emulgatoren und/oder Dispergierhilfsmittel zusetzt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man nach Beendigung der Polymerisationsreaktion die Polymersuspension oder -dispersion auf eine Temperatur oberhalb von  $100^\circ\text{C}$  erhitzt, wobei dieser Nachbehandlungsschritt erforderlichenfalls in einem geschlossenen Gefäß unter erhöhtem Druck durchgeführt wird.
- 40 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polymerpulver durch Oxidation oder Reduktion oder durch Behandlung mit einer Säure oder Base reversibel in einen leitfähigen oder nichtleitfähigen Oxidations- oder Protonierungszustand überführt, ohne die Form und Größe der Primärteilchen signifikant zu verändern.
16. Verwendung der Polymerpulver gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung von Formteilen mit elektrischer Leitfähigkeit durch Verpressen des Pulvers bei erhöhter Temperatur unter Luftausschluß.
- 45 17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver oder ein Vorformling isostatischem Druck ausgesetzt wird.
18. Verwendung der Polymerpulver gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung von Polymerblends durch Vermischen des intrinsicisch leitfähigen Polymerpulvers mit nichtleitfähigen Matrixpolymeren und/oder mit polymerisierbaren Monomeren und/oder Präpolymeren, aus denen das Matrixpolymer durch Polymerisation erzeugt wird.
- 50 19. Verwendung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß man thermoplastisch verarbeitbare Matrixpolymere zumindestens.
20. Verwendung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gemisch aus intrinsicisch leitfähigem Polymerpulver und polymerisierbaren Monomeren und/oder Präpolymeren durch Polymerisation direkt in die jeweils gewünschten Formkörper überführt.
- 55 21. Verwendung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß man nichtthermoplastische Matrixpolymere einsetzt.
22. Verwendung nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus intrinsicisch leitfähigem Polymerpulver und polymerisierbaren Monomeren und/oder Präpolymeren in Form eines gegebenenfalls lösungsmittelhaltigen Lackes vorliegt.
- 60 23. Verwendung der Polymerpulver gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 oder der daraus gemäß den Ansprüchen 16 bis 22 erhaltenen Formkörper oder Lacken
  - als elektrische Leiter oder Halbleiter,
  - als Schutz vor antistatischen Aufladungen,
  - zur Abschirmung von elektromagnetischen Wellen (EMI-Abschirmung),
  - als Kondensatoren oder als Ersatz des Elektrolyten in Elektrolytkondensatoren,
  - zur Herstellung von Halbleiterbauelementen, insbesondere Dioden oder Transistoren,
  - als Photoleiter oder in der photovoltaischen Energieumwandlung,

- im Verbund mit Metallen oder Halbmetallen oder im Verbund verschiedener leitfähiger Polymerer unter Ausnutzung des thermoelektrischen Effektes als Temperaturfühler (IR-Absorption) oder in der thermovoltäischen Energiewandlung,
- als Sensoren,
- als Indikatoren (Elektrochromismus),
- in Elektrolyse- oder Elektrosyntheseprozessen als elektrokatalytische Elektroden, insbesondere in Brennstoffzellen,
- in der Photoelektrokatalyse bzw. -synthese,
- im Korrosionsschutz,
- als Elektroden in Akkumulatoren.

5

10

## Beschreibung

### Definitionen/Begriffserläuterungen

15

Im folgenden werden Begriffe verwendet, die z. T. noch nicht zum allgemeinen Sprachgebrauch des Durchschnittsfachmanns gehören. Es seien daher einige Definitionen bzw. Begriffserläuterungen vorangestellt.

#### a) "(Intrinsisch) leitfähige Polymere" (engl.: "intrinsically conductive polymers", ICP)

20

Unter diesem Begriff werden solche organischen Polymeren verstanden, die polykonjugierte Bindungssysteme (z. B. Doppelbindungen, aromatische bzw. heteroaromatische Ringe oder Dreifachbindungen) aufweisen. Beispiele für solche Polymere sind Polydiacetylen, Polyacetylen (PAc), Polypyrrrol (PPy), Polyanilin (PAni), Polythiophen (PTh), Polyisothianaphthen (PITN), Polyheteroarylenvinylene (PArV), wobei die Heteroarylen-Gruppe z. B. Thiophen oder Pyrrol sein kann, Poly-p-phenylen (PpP), Polyphenylensulfid (PPS), Polyperinaphthalin (PPN), Polyphthalocyanin (PPhc) u. a., sowie deren Derivate (die z. B. aus substituierten Monomeren aufgebaut sind), deren Copolymeren und deren physikalische Mischungen. Sie können in verschiedenen Zuständen vorliegen, die durch jeweils unterschiedliche Summenformeln beschrieben werden und durch (elektro-)chemische Reaktionen wie Oxidation, Reduktion, Säure-/Basereaktion oder Komplexbildung zumeist im wesentlichen reversibel ineinander überführt werden können. Diese Reaktionen werden in der Literatur gelegentlich auch als "Dotierung" bzw. "Kompensation" bezeichnet oder können als "Beladung" und "Entladung" analog zu den elektrochemischen Prozessen in Batterien angesehen werden. Zumindest einer der möglichen Zustände ist elektrisch sehr gut leitfähig, z. B. mit einer Leitfähigkeit von mehr als 1 S/cm (als reiner Stoff), so daß von intrinsisch leitfähigen Polymeren gesprochen werden kann.

25

30

35

Einen guten Überblick über bis heute bereits synthetisierte (intrinsisch) leitfähige Polymere, die erfindungsgemäß geeignet sind; findet man in Synthetic Metals, Hefte 17, 18 und 19 (1987).

#### b) "Perkolation"

40

Generell versteht man hierunter die sprunghafte Veränderung einer Eigenschaft eines Systems an einem bestimmten kritischen Punkt während der linearen Veränderung einer anderen Eigenschaft. Hier bezeichnet dieser Begriff den sprunghaften Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit eines 2phasigen Systems bei einer bestimmten kritischen Konzentration ("Perkolationspunkt") der dispergierten leitfähigen Phase in der kontinuierlichen isolierenden Matrix.

45

#### c) "Verarbeitung von ICP nach abgeschlossener Polymerisation"

50

Hierbei handelt es sich um formgebende Behandlungsschritte (Urformen) oder alle für die Formgebung erforderlichen Vorbehandlungsschritte, die am rohen, fertig polymerisierten, ggf. gereinigten und erforderlichenfalls getrockneten, ungeformten (z. B. pulverförmigen) ICP vorgenommen werden, um ein gebrauchsfähiges Halbzeug, Fast-Fertigteil oder Endprodukt bzw. Fertigteil zu erzeugen.

#### d) "Polymerblend"

55

60

Allgemein versteht man hierunter homogene Mischungen verschiedener teilverträglicher oder unverträglicher organischer Polymerer. Sie sind immer zwei- oder mehrphasig. Im Unterschied hierzu ist eine Polymerelagerung eine einphasige Mischung verträglicher Polymerer; ein Composite ist eine Zusammensetzung, zumeist schon Halbzeug oder (Fast-)Fertigprodukt, die keine homogene Mischung von Polymeren mit anderen Polymeren oder nichtpolymeren Stoffen darstellt, sondern oft eine schichtartige Anordnung der einzelnen Komponenten; ein Compound ist eine homogene Zusammensetzung eines oder mehrerer Polymerer mit einem oder mehreren nichtpolymeren und nicht unbedingt organischen Stoff(en).

#### e) "Primärteilchen"

65

Kleinste im Raster- oder Transmissionselektronenmikroskop erkennbare morphologische Einheit (hier: eines ICP), d. h. übermolekulare Struktureinheit.

## f) Sekundärstruktur, Tertiärstruktur: "Aggregat", "Agglomerat"

Die Primärteilchen lagern sich zu höheren Strukturen (Sekundär- und Tertiärstrukturen) zusammen. Unter "Aggregaten" versteht man die durch Zusammenwachsen hervorgerufene durch Materialbrücken stabilisierte 5 Zusammenlagerung der Primärteilchen; unter "Agglomeraten" wird die eher nur aus punktförmigen Kontakten bestehende Zusammenlagerung von Primärteilchen verstanden. Agglomerate lassen sich in einem Substrat wieder zerstören und als Primärteilchen dispergieren, bei Aggregaten gelingt dies nicht mehr. Diese in der Pigmenttechnologie übliche (vgl. Herbst/Hunger, "Industrielle organische Pigmente", VCH 1987) Unterscheidung wird hier für die Beschreibung der Morphologie von ICP eingeführt. Es sei besonders darauf verwiesen, 10 daß in vorangehenden Veröffentlichungen der Erfinder noch nicht diese unterschiedlichen Begriffe verwendet wurden, sondern mangels näherer Kenntnis des Aufbaus dieser Stoffe unterschiedslos von "Agglomeraten" gesprochen wurde.

## g) Löslichkeit

15 Ein Polymer ist löslich, wenn seine gesamte Polymerkette durch Lösungsmittelmoleküle allseitig umhüllt ist, wodurch gewöhnlich die Primärteilchen gequollen werden. Eine echte Polymerlösung kann nicht mehr durch noch so feine Filter vom Lösungsmittel getrennt werden.

## 20 Stand der Technik

Von der Auffindung geeigneter Methoden zur Verarbeitung der intrinsisch leitfähigen Polymeren nach vollendeter Polymerisation hängt die Einführung intrinsisch leitfähiger Polymerer in dem Markt zum großen Teil ab. In zwei vorangegangenen Veröffentlichungen wurde die Möglichkeit der Verarbeitung intrinsisch 25 leitfähiger Polymerer nach der Polymerisation beschrieben, wobei zwei Anwendungsverfahren unterschieden wurden:

## 1. Die Verarbeitung reiner intrinsisch leitfähiger Polymerer

30 In der DE-PS 34 21 993 wurde ein Verfahren zur Herstellung von Formteilen aus elektrisch leitfähigen organischen Polymeren und/oder organischen Leitern sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens beschrieben, bei welchen die leitfähigen Polymeren unter Inertatmosphäre oberhalb von 40°C und unterhalb der Zersetzungstemperatur der leitfähigen Polymere und/oder organischen Leiter bei einem Druck von mindestens 500 bar verformt werden. Dieses Verfahren ergab gute Resultate und insbesondere eine charakteristische 35 Veränderung der Morphologie der leitfähigen Polymere, vgl. hierzu die Veröffentlichungen: B. Weßling und H. Volk, Synthetic Metals 15, 183–193 (1986); 16, 127–131 (1986); 18, 671–676 (1987). Die Homogenität der Fertigteile bedarf jedoch für bestimmte Anwendungen noch einer Verbesserung, und der Verfahrensaufwand und die Notwendigkeit, für die Verformung sehr hochwertige druckfeste Werkstoffe zu verwenden, verlangen eine Optimierung des Verfahrens.

40 Die späteren Arbeiten von Stamm (Mol.Cryst. Liq.Cryst. 109, 259 [1984]) bieten hierzu keine neuen Ansatzpunkte. Es wurde PpP, das nicht oxidiert oder reduziert (nicht "dotiert") war, unter hohem Druck, aber unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre, durch eine Düse gepreßt und so nach Art einer Festphasenextrusion eine Faser erzeugt (die anschließend "dotiert" wurde). Die Arbeiten von Kreja (Angew. Makromol. Chem. 127, 33 [1984]) zeigten eine Kompressibilität undotierter leitfähiger Polymerer insofern, als nach Behandlung mit Oxidationsmitteln nach der Druckbehandlung unterschiedliche Leitfähigkeiten in Abhängigkeit vom vorher angewandten 45 Druck zu beobachten waren.

Beide Arbeiten unterstützen die in der DE-PS 34 21 993 sowie nachfolgenden Veröffentlichungen aufgestellte Hypothese, daß leitfähige Polymere ein für — allerdings hochviskose — polymere Flüssigkeiten bzw. Flüssigkeiten 50 charakteristisches Fließverhalten zeigen. Allerdings bieten die Arbeiten keine Ansätze zur weiteren Optimierung des Verfahrens.

## 2. Erzeugung von Polymerblends

In der DE-PS 34 22 316 ist die Herstellung von Polymerblends mit intrinsisch leitfähigen Polymeren beschrieben. Mit dem dort offenbarten Verfahren ist es möglich, Polymerblends aus thermoplastischen Polymeren und 55 leitfähigen Polymeren in einem weiten Mischungsverhältnis herzustellen. Dieses Verfahren weist noch einige Nachteile auf, die eine breite Einführung von Polymerblends mit intrinsisch leitfähigen Polymeren behindern könnten. Hierzu ist vor allen Dingen zu zählen, daß nur thermoplastische Polymere zur Dispersion geeignet sind und daß als Resultat des Verfahrens eine noch nicht optimale Dispersion vorliegt, insbesondere ersichtlich an den Teilchengrößen der dispergierten Teilchen und an der breiten Teilchengrößeverteilung. Auch die Einschränkung auf Matrix-Polymer mit einem Löslichkeitsparameter von mehr als  $8,6 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$  könnte sich für manche Anwendungen als hinderlich erweisen.

Als zusätzlicher Nachteil des bisher beschriebenen Verfahrens zeigte sich, daß die zum Teil sehr großen Teilchen die Reproduzierbarkeit des Perkolationsverhaltens von leitfähigen Polymeren beeinträchtigen. Die 60 beschriebene Perkolation von Polyanilin in PCL (B. Weßling, Kunststoffe 76, 930–936 [1986]) ist z. B. in verschiedenen aufeinanderfolgenden und prinzipiell unter gleichen Bedingungen ausgeführten Experimenten nur schwer reproduzierbar; der Perkolationspunkt kann auch höher als 7,5 Vol.-% und der Sättigungspunkt der Leitfähigkeit oberhalb von 45% liegen. Es wurde dort auch beschrieben (a.a.O., 935), daß etwa 40% der Partikel

in Aggregaten von 0,5 bis 1  $\mu\text{m}$  Größe und mehr vorliegen. Es ist jedoch nach dem Stand der Technik auch nicht möglich gewesen, einen Sättigungspunkt der Leitfähigkeit unterhalb von 45 Vol.-% zu erzielen.

Anwendungen unterhalb des Perkolationspunktes können mit den in der DE-PS 34 22 316 beschriebenen Polymerblends ebenfalls gefunden werden, z. B. für antistatische Anforderungen, bei denen eine gewisse Transparenz gefordert ist, oder für Indikatoren.

Bisher ist es aber nicht möglich gewesen, Dispersionen intrinsisch leitfähiger organischer Polymerer herzustellen und für nichtlinear optische Effekte zu nutzen. Man benötigte Einkristalle bzw. orientierte dünne Filme/Schichten der entsprechenden reinen Stoffe oder man hat versucht, organische Materialien, die nichtlinear optische Effekte zeigen, in organischen Lösungsmitteln oder gelöst in Polymeren zu verwenden.

In der Literatur sind zur Herstellung von Polymerblends oder von als Lösung bzw. Schmelze verarbeitbare reine intrinsisch leitfähige Polymeren zahlreiche Vorschläge unterbreitet worden:

a) Polymerblends oder Composites durch Polymerisations des intrinsisch leitfähigen Polymeren in der polymeren nichtleitfähigen Matrix oder eine Lösung des Matrixpolymeren (vergl. DE-OS 35 44 957; DE-OS 34 09 462; Sluheim, US-Patentanmeldung 4 48 115; M. Paoli u. a., J. Polym. Sc. 23 (6), 1687 (1985); EP-OS 160 911; EP-OS 191 726; G. Street u. a., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 118, 137 (1985), hier: S. 145).

Allen Verfahren haftet der Nachteil an, daß ein hoher Verfahrensaufwand erforderlich ist und dennoch keine verarbeitbaren hochleitfähigen Blends erzeugt werden.

b) Polymerblends oder Composites durch Verarbeitungsverfahren nach erfolgter Polymerisation eines löslichen intrinsisch leitfähigen Polymeren (vergl. K. Wynne u. a., Polym. Comm. 26 (6), 162 1985; EP-OS 144 660; DE-OS 33 35 738). Nachteilig sind die Verarbeitung über Lösungen, die Notwendigkeit zur Verwendung hoher Konzentrationen und die dennoch sehr niedrige Leitfähigkeit (z. B.  $10^{-9} \text{ S/cm}$ ).

c) Copolymeren oder lösliche und schmelzverarbeitende Homopolymeren. Die Erzeugung von verarbeitbaren, insbesondere löslichen Copolymeren oder derivatisierten (durch z. B. Alkylgruppen veränderten) Homopolymeren stellt eine Alternative dar, aber aufgrund des Aufwands für die Herstellung der Ausgangsstoffe sowie die Polymerisationsverfahren bietet sie keine Vorteile gegenüber den Verarbeitungsverfahren unlöslicher intrinsisch leitfähiger Polymeren (vgl. W. Porzio u. a., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 117, 71 [1985]; G. Street, a.a.O., S. 142; G. Street u. a., J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1985, 375).

Als Beispiel für lösliche intrinsisch leitfähige Polymere, die offenbar auch einen Glasübergangspunkt zeigen, seien die löslichen Polythiophene bzw. deren Copolymeren angeführt (vergl. R. Elsenbaumer u. a., Synth. Met. 18, 277 [1987]) deren Verarbeitbarkeit als solche gegenüber z. B. einem Polypyrrol oder Polyanilin vereinfacht zu sein scheint, jedoch zeigen diese Stoffe sehr hohe Perkolationspunkte in Polymerblends und sind bislang nur über Lösungen, nicht jedoch über lösungsmittelfreie Verfahren als reine Stoffe oder in Polymerblends verarbeitbar.

Insbesondere unter dem Aspekt der Herstellung von zweiphasigen Polymerblends, bei denen man unter Zuhilfenahme der in der DE-PS 34 22 316 angegebenen Vorschriften nach Dispersion der leitfähigen Polymeren ein zweiphasiges perkolierendes System erhält, ist es eine gelegentlich formulierte Aufgabenstellung, bereits bei der Polymerisation der leitfähigen Polymer-Rohstoffe besonders feinteilige Primärteilchen erzeugen zu wollen. Dies ist jedoch bisher nicht gelungen.

Hierbei muß man berücksichtigen, daß sehr unterschiedliche Vorstellungen mit dem Begriff "feinteilig" verbunden werden. Dies hängt auch mit den heute in der Fachwelt anerkannten Perkolationstheorien zusammen. Hiernach (vgl. B. Weßling, Kunststoffe 76, 930–936 [1986], v. a. Abschnitt 4 und die dort zitierte Literatur) ergeben Ruße, deren Sekundäraggregate möglichst hoch strukturiert sind, in Abmischung mit Polymeren niedrige Perkolationspunkte und hohe Leitfähigkeiten. Die Forschung bei Leitrußen zielt daher auf immer kompliziertere Ruß-Aggregat-Strukturen, die bei der Einarbeitung nicht zerstört werden sollen. Analog zu dieser Vorstellung haben Hocker u. a. (EP-OS 62 211; EP-OS 83 330) hochstrukturiertes PAc für Anwendungen in Polymerblends synthetisiert.

In vielen anderen Arbeiten wird "feinteilig" mit Partikelgrößen von einigen  $\mu\text{m}$  in Verbindung gebracht. So wird in der DE-OS 33 07 954 die Herstellung von feinteiligen Polypyrrol-Rohstoffen beschrieben, die unter Verwendung von feinteiligen Trägerpartikeln erzeugt werden (eine ähnliche Problemlösung findet sich bei S. Jasne, Synth. Met. 15, 175 [1986]). Der Nachteil dieser Vorgehensweise ist jedoch, daß

- neben den leitfähigen Polymeren ein fremder Stoff (Trägerstoff) verwendet werden muß, um feinteilige Partikel zu erzielen, was sehr kostenaufwendig ist und die Herstellung von reinen, lediglich aus den leitfähigen Polymeren bestehenden Formteilen nicht gestattet,
- die resultierenden Teilchen wesentlich größer sind als die der Trägerstoffe, nämlich etwa 10  $\mu\text{m}$ ,
- die erzeugten Teilchen in zweiphasigen Polymersystemen nicht zu den gewünschten niedrigen Perkolationspunkten oder niedrigen Konzentrationen der Sättigungsleitfähigkeit führen.

In DE-OS 33 25 893 wird die oxidative Polymerisation von Pyrrol in wässrigen Medien beschrieben mit einer nachfolgenden elektrochemischen Beladung mit Leitsalzen. Vor der elektrochemischen Beladung liegen mittlere Teilchendurchmesser von 0,2  $\mu\text{m}$ , mit einer spezifischen Oberfläche von  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  vor. Über die Teilchengröße und Oberfläche des Endprodukts sowie über Verarbeitbarkeit zu reinen PPy-Formteilen und deren Eigenschaften finden sich keine Angaben. Eine Verwendung der Produkte in Polymerblends ist offenbar nicht angestrebt und auch nicht möglich (s. u.).

Solche Polymerblends ("elektrisch leitfähige thermoplastische Mischungen aus makromolekularen Verbindungen und feinteiligen Pyrrolpolymeraten") waren offenbar Ziel der DE-OS 34 09 462, da die oben beschrie-

benen "feinteiligen" Polypyrrole nach vollendeter Polymerisation und elektrochemischer Beladung z. B. nicht in thermoplastische Polymere eingearbeitet werden können. Deshalb wurde Pyrrol in Gegenwart der gelösten Matrixpolymeren oder deren Monomerer in Lösung oder Suspension polymerisiert, wobei Anteile von 40 bis 60 Gew.-% Pyrrol bevorzugt sind. Dabei werden Leitfähigkeiten von  $10^{-7}$  bis  $10^{-1}$  S/cm erhalten; ohne daß nähere Angaben über die Konzentrations-/Leitfähigkeits-Relation gemacht werden. Das PPy liegt in Teilchengrößen von 0,1 bis 10  $\mu\text{m}$  vor. Offenbar wurde kein Verfahren gefunden, feinteilige Polypyrrole oder andere intrinsisch leitfähige Polymere zu erzeugen und anschließend daraus Polymerblends herzustellen. Dies ist sicher auch nicht mit den in der DE-OS 34 17 942 beschriebenen Polythiophenen mit 5—90  $\mu\text{m}$  Teilchengröße möglich.

Versuche mit Mustern von derartigem "feinteiligem" Polypyrrol aus verschiedenen Quellen haben gezeigt, daß trotz der jeweils angegebenen Feinteiligkeit nur ein sehr hoher Perkolationspunkt (mehr als 25 bis 30 Vol.-%), eine sehr niedrige Sättigungsleitfähigkeit (niemals besser als  $10^{-4}$  S/cm) und ein sehr hoher Sättigungspunkt (größer als 50 bis 60 Vol.-%) erzielt wurden. Diese Ergebnisse wurden im Nachhinein bestätigt durch eine Veröffentlichung der BASF zur Kunststoffmesse K'86 "Aus der Forschung" (Druckvermerk KUX 8611d, 10.86), in der auf S. 39 ein Diagramm abgebildet ist, das die Perkolationskurve eines feinteiligen Polypyrrols zeigt. Der Perkolationspunkt liegt dabei bei 30 Gew.-%, der Sättigungspunkt bei 60 Gew.-% und die Sättigungsleitfähigkeit bei  $10^{-6}$  S/cm. Diese feinteiligen Polypyrrolmuster sind somit als nicht ausreichend dispergierbar bzw. nicht ausreichend dispergiert anzusehen.

Björklund und Liedberg, J. Chem. Soc., Chemical Communications 1986, S. 1293 beschreiben die Polymerisation von Polypyrrol in einer wäßrigen Lösung von Methylcellulose. Allerdings enthält auch das daraus gewonnene fertige Produkt immer sehr nennenswerte Anteile von Methylcellulose, was prinzipiell als ein Polymerblend von Polypyrrol und Methylcellulose angesehen werden kann. Insofern gibt die in der angesprochenen Veröffentlichung aufgeführte Tabelle 1 die Perkolationskurve von in Methylcellulose dispergiertem Polypyrrol wieder. Danach liegt der Perkolationspunkt dieses zweiphasigen Systems bei etwa 60 bis 65 Teilen auf 30 bis 35 Teile, der Sättigungspunkt der Leitfähigkeit sogar erst bei 93 bis 94 Teilen Polypyrrol auf 6 bis 7 Teile Methylcellulose-Monomereinheiten.

Eigene Versuche, durch Zusatz von Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylalkohol zu der Reaktionslösung eine Stabilisierung der zunächst erzeugbaren feinteiligen Polypyrroleitchen zu erreichen, führten zu kolloidalem Polypyrrol in wäßrigen Systemen. Dieses Material weist außerordentlich gleichmäßige, sehr kleine Teilchengrößen auf; es hat sich leider herausgestellt, daß Polypyrrol aus solchen Dispersionen nicht durch übliche Filtration oder Zentrifugation in reiner Form gewinnbar ist bzw. daß sogar das Polypyrrol-Kolloid, das durch Polymere wie Polyvinylbutyral oder Polyvinylpyrrolidon stabilisiert wurde, nach Aufarbeitung des Reaktionsmediums in anschließend nicht mehr weiterverarbeitbarer (d. h. nicht mehr dispergierbarer Form) wiederzugewinnen ist. Lediglich Druckfiltration durch 0,02 Feinstfilter führt zu einer Abtrennung des Kolloids vom wäßrigen Medium, aber in zu geringer Menge pro Zeiteinheit. Es wurde auch versucht, die wäßrigen Dispersionen dieses Polypyrrol-PVP-Systems durch Gefriertrocknung in eine dispergierbare Form zu überführen, was jedoch nicht gelungen ist. Mit diesen Ergebnissen stehen die Ergebnisse von S. Armes und B. Vincent (J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1987, 288), nicht in Widerspruch. Auch diese Autoren beschreiben die Herstellung von sehr feinteiligem Polypyrrol in einem wäßrigen Medium, wobei das entstehende Polypyrrol durch Polyvinylpyrrolidon und vergleichbare Polymere im Dispersionszustand stabil gehalten wird. Zwar wird auch die Gefriertrocknung dieser Reaktionsprodukte beschrieben, es ist jedoch nicht angegeben, ob die so gewonnenen trockenen Produkte in irgendeiner Form, z. B. als wieder dispergierbare leitfähige Polymersysteme weiterverarbeitbar sind, was nach den eigenen Versuchen nicht der Fall ist.

Es ist offenbar nicht sinnvoll, Reaktionen durchzuführen in Reaktionsmedien, die zwar zu feinteiligen leitfähigen Polymeren führen, wobei aber die leitfähigen Polymeren nicht in einer Form wiedergewinnbar sind, die frei ist von Stoffen, z. B. Fremdpolymeren wie Methylcellulose oder Polyvinylpyrrolidon, die bei der Aufarbeitung nicht entferbar sind. Es erscheint nicht vorteilhaft für die Lösung der gestellten Aufgabe, leitfähige Polymere zu synthetisieren, die nennenswerte Zusätze von fremden Stoffen enthalten, die im Wege der Aufarbeitung nicht entferbar sind.

Zusammenfassend ist somit festzustellen:

1. Es sind keine Hinweise in der Literatur zu finden, wie intrinsisch leitfähige Polymere als Rohstoffe besser als in den EP-OS 168 620 und 168 621 beschriebenen beschaffen sein sollten, um für Weiterverarbeitungs- bzw. Verformungsverfahren in reiner Form oder in Polymerblends geeigneter zu sein als bisher.
2. Die Eignung feinteiliger ICP-Rohstoffe als Ausgangsmaterialien für die Weiterverarbeitung ist zwar nicht undenkbar, und es sind verschiedene Versuche in dieser Richtung unternommen worden, die jedoch nicht zum Ziel geführt haben — weder reine feinteilige ICP, noch solche, die in kolloid-dispersem Zustand (mit polymeren Dispersionshilfsmitteln), noch solche, die auf feinteilige Träger aufpolymerisiert wurden, sind brauchbar. Feinteilige ICP erscheinen daher zunächst zur Lösung der Aufgabe nicht geeignet.
3. Für die Verarbeitung der reinen ICP zu Formteilen, z. B. in einem Hochdruckverfahren gemäß der DE-PS 34 21 993, sind keinerlei Ansatzpunkte für besonders geeignete Rohstoff-Formen erkennbar. Es erscheint logisch, bereits teilweise aggregierte Rohstoffe einzusetzen.
4. Für die Verarbeitung von ICP zu Polymerblends erscheint es nach dem Stand der Technik empfehlenswert, hochstrukturierte, z. B. fibrilläre oder kettenförmige Ausgangsformen einzusetzen, um bei niedrigen Konzentrationen Perkolation zu erzielen.
5. Damit bietet es sich an, für verschiedene Verformungsverfahren unterschiedliche Qualitäten an ICP-Rohstoffen zu verwenden.

Es ist somit die Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindung, intrinsisch leitfähige Polymer-Rohstoffe bereit-

zustellen, die besonders gut zur Weiterverarbeitung als reiner Stoff bzw. als dispergierte Phase in Polymerblends geeignet sind, wobei diese intrinsisch leitfähigen Polymer-Rohstoffe möglichst frei von Polymerisations-Hilfsstoffen, wie Emulgatoren, Suspensionshilfsmitteln oder Kolloid-Stabilisatoren in monomerer oder polymerer Form sein sollen.

5

### Die Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein intrinsisch leitfähiges Polymer, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es in Form eines dispergierbaren Feststoffes aus Primärteilchen mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 50 nm und mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von  $> 15 \text{ m}^2/\text{g}$  vorliegt. Vorzugsweise enthält das Polymer im Teilchengrößenbereich  $> 500 \text{ nm}$  nicht mehr als 20% Aggregate mit einer durchschnittlichen Größe von  $> 1 \mu\text{m}$ .

10

Im allgemeinen enthält das Polymer zu mehr als 80% dispergierbare Primärteilchen mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 500 nm, wie geeignete Tests zeigen.

15

Die neue Lehre der Erfindung besteht darin, daß ungeformte ("rohe") intrinsisch leitfähige Polymere dann besonders gut verarbeitbar bzw. verformbar sind, wenn sie aus Primärteilchen bestehen, die nicht miteinander durch Materialbrücken verbunden sind (d. h. nicht zu Aggregaten zusammengelagert sind), sondern individuell bzw. als redispergierbare Agglomerate vorliegen.

20

Es war besonders überraschend festzustellen, daß sich für die beiden unterschiedlichen Weiterverarbeitungsverfahren (Verarbeitung der reinen Rohmasse bzw. Dispersion zu Polymerblends) trotz der dafür völlig unterschiedlichen Anforderungen ein intrinsisch leitfähiges Polymer bestimmter chemischer Struktur mit gleicher morphologischer Struktur der Primärpartikel und Sekundärstruktur geeignet zeigte.

25

Die erfindungsgemäßen ICP-Rohstoffe eignen sich besonders gut zur formgebenden Weiterverarbeitung

- a) in reiner Form mittels in der DE-PS 34 21 993 beschriebenen Hochdruckverfahrens, besonders aber in einer weiter unten beschriebenen Ausführungsform (isostatischer Druck); hierbei überrascht besonders, daß diese Form der Rohstoffe besser zu fließen scheint;
- b) in dispergierter Form in Polymerblends gemäß DE-PS 34 22 316. Hierbei überraschen zwei Aspekte besonders:
  - die in der DE-PS beschriebenen Einschränkungen zur Herstellung von Polymerblends können weitgehend aufgehoben werden
  - mit verbesserter Dispersion werden ein niedrigerer Perkolationspunkt (geringere kritische Konzentration) und ein niedrigerer Punkt (eine niedrigere Konzentration) der Sättigungsleitfähigkeit erreicht, was der bisher anerkannten Perkolationstheorie widerspricht.

35

Die Bereitstellung von zu individuellen Primärteilchen dispergierbaren Agglomeraten anstelle strukturierter Aggregate wurde bisher als unmöglich angesehen und auch für nachteilig gehalten. So hat die Fachwelt die erstmalig in der DE-PS 34 22 316 beschriebenen Dispersionen als Schritt in die falsche Richtung angesehen und den Erfolg der Perkolation als nicht auf die Dispersion, sondern gerade auf die nicht dispergierten strukturierten Aggregate zurückgeführt (vgl. u. a. "Elektrisch leitfähige Kunststoffe" von S. Roth, H. J. Mair [Hrsg.], Carl Hanser Verlag München/Wien, 1986). Fließvorgänge in reinen ICP, insbesondere mit nicht aggregierten Primärteilchen, werden überhaupt für unmöglich gehalten. Auch insofern ist der Erfolg der Erfindung sehr überraschend.

40

Es ist wichtig, daß das intrinsisch leitfähige Polymer als dispergierbarer Feststoff mit einer Reinheit von mehr als 90 Gew.-% vorliegt, d. h. nicht mehr als 10 Gew.-% an aus der Polymerisation stammenden Verunreinigungen, insbesondere Polymerisationshilfsmitteln, enthält. Mit anderen Worten bedeutet dies, daß die Trockenmasse des jeweiligen Polymeren zu mindestens 90% der Elementaranalyse des intrinsisch leitfähigen Polymers entspricht, d. h. es ist bevorzugt, möglichst reine ICP in der beanspruchten Morphologie zu erzeugen, die nur solche Reste an Polymerisationsreagentien, Nebenprodukten und Hilfsstoffen enthalten, die mit wirtschaftlich vertretbarem Aufwand nicht zu beseitigen sind.

45

Es ist nicht wesentlich, in welcher Form die Primärteilchen vorliegen. Zwar fallen viele erfindungsgemäße ICP als kugelförmige bzw. kugelähnliche Primärteilchen an, aber auch andere Formen (Stäbchen, kantige Formen u. ä.) sind geeignet.

50

Es sind alle Polymeren geeignet, die intrinsisch leitfähig sind, ihre reversibel dotierten (komplexierten, oxidierten, protonierten) leitfähigen Formen sind bevorzugt. Vorzugsweise enthalten die Polymeren keine Gegenionen mit einem Molekulargewicht von mehr als 1000, wie z. B. Benzolsulfonat. Weiter sind solche ICP bevorzugt, die in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind oder nur in sehr wenigen Lösungsmitteln, z. B. in solchen mit einem Löslichkeitsparameter von  $> 11 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  löslich sind. Geeignete Polymere sind z. B. Polydiacetylen, Polyacetylen (PAc), Polypyrrrol (PPy), Polyanilin (PAni), Polythiophen (PTh), Polyisothianaphthen (PITN), Polyheteroarylenvinylene (PArV), wobei die Heteroarylen-Gruppe z. B. Thiophen oder Pyrrol sein kann, Poly-p-phenylen (PpP); Polyphenylensulfid (PPS), Polyperinaphthalin (PPN), Polyphthalocyanin (PPhc) und andere konjugierte Polymere, deren Derivate (also Polymere von Derivaten der die o. a. Polymeren bildenden Monomeren) und deren Copolymeren und deren physikalische Mischungen untereinander. Polyanilin ist besonders bevorzugt.

55

Allgemein sind alle Polymeren geeignet, die durch eine reversible Oxidation oder Reduktion und/oder durch reversible Protonierung bzw. durch andere Derivatisierungsreaktionen (die man zum Teil als Komplexierungs- bzw. Kompensationsreaktion bezeichnen kann), in konjugierte, positiv oder negativ geladene Polymerketten überführbar sind (deren Ladung durch Gegenionen kompensiert wird), wodurch das Polymer in Zuständen unterschiedlicher Leitfähigkeit (die chemisch gewöhnlich unterschiedlich zusammengesetzt sind) existieren kann. Bevorzugt sind solche Polymere, deren Leitfähigkeit mehr als  $10^{-2} \text{ S/cm}$  erreichen kann. (Einen guten

60

65

Überblick über heute bereits synthetisierte Polymere, die aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung im Prinzip geeignet sind, findet sich in Synthetic Metals, Hefte 17, 18 und 19, [1987].

Die intrinsisch leitfähigen Polymeren können je nach Anwendungszweck in neutraler, reduzierter oder oxidierte Form bzw. protonierter/deprotonierter Form gewonnen und in den weiteren Verfahren verarbeitet und angewendet werden.

Die erfundungsgemäßen ICP-Rohstoffe haben sich überraschenderweise sowohl für die Weiterverarbeitung als reiner Stoff in Hochdruckverfahren gemäß DE-PS 34 21 993 als auch zur Dispersion in Polymerblends gemäß DE-PS 34 22 316 als geeigneter als die bislang in diesen Verfahren verwendeten Rohstoffe erwiesen. Es haben sich zusätzlich weitere, nicht vorhersehbare Vorteile herausgestellt, wie

- 10     – Vereinfachung der Verfahrensbedingungen der Hochdruckverarbeitung der reinen Polymeren
- besondere Eignung für die Hochdruckverarbeitung unter isostatischen Bedingungen,
- Verbesserte Homogenität der Fertigteile,
- Einsatzmöglichkeit auch für Polymerblends ohne die Beschränkung der DE-PS 34 22 316,
- 15     – niedrigere Konzentration des ICP zur Erzielung der Sättigungsleitfähigkeit,
- Erhaltung der reversiblen Reaktivität der ICP trotz einschneidender Änderung der Morphologie.

Insbesondere sind die daraus resultierenden Vorteile, wie verbesserte Homogenität, elektrische und mechanische Eigenschaften reiner ICP-Formteile, verbesserte Transparenz in Polymerblends mit niedriger ICP-Konzentration, niedrigerer und besserer reproduzierbarer Perkolationspunkt und niedrigere Sättigungsleitfähigkeits-Konzentration in Polymerblends mit höherer ICP-Konzentration hervorzuheben, was die Erschließung weiterer Anwendungen ermöglicht.

Eine Erklärung für den Erfolg der Erfindung kann noch nicht gegeben werden. So ist nicht klar, warum ICP-Rohstoffe, die zu Sekundärstrukturen (wie Fibrillen oder anderen Aggregaten) zusammengelagert sind, weniger gut zur Hochdruckverformung geeignet sind, obwohl sie doch gewissermaßen schon teilweise vorgeformt sind. Ebenfalls unklar ist, warum z. B. Sekundär-Fibrillen, in denen man als Primärpartikel kugelähnliche Gebilde erkennen kann, in Polymerblends fast nicht dispergiert werden können, während die erfundungsgemäßen Rohstoffe sogar besser dispergierbar sind als die in DE-PS 34 21 993 und DE-PS 34 22 316 verwendeten Rohstoffe.

30     Die erfundungsgemäßen ICP-Rohstoffe können auf verschiedene Art hergestellt werden, z. B. elektrochemisch oder chemisch. Chemische Verfahren, bei denen die Bildung vieler Reaktionszentren wahrscheinlich ist, haben sich als besonders geeignet herausgestellt; ebenfalls erscheint eine Vorgehensweise, bei der die Dauer der Ausführung der Reaktion selbst relativ lang bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt ist, vorteilhaft. Jedenfalls ist es bevorzugt, in Medien zu polymerisieren, in denen das Monomer löslich ist oder kolloid-dispers vorliegt, das Polymer aber unlöslich ist.

35     Gegenstand der Erfindung ist demgemäß ferner ein Verfahren zur Herstellung von intrinsisch leitfähigen Polymeren in Form dispergierbarer Feststoffe mit der oben angegebenen Teilchengrößenverteilung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Polymerisation in einem Lösungsmittel durchführt, in welchem das jeweilige Monomer löslich ist oder kolloid-dispers vorliegt, das gebildete Polymer jedoch unlöslich ist, wobei die Viskosität der Monomerlösung oder -dispersion vor Beginn der Polymerisationsreaktion  $> 0,9 \text{ mPa} \cdot \text{sec}$  beträgt, und das gebildete Polymer abfiltriert. Vorzugsweise wird dabei die Viskosität der Monomerlösung oder -dispersion durch Zusatz eines im Reaktionsmedium löslichen, die Viskosität erhöhenden organischen Stoffes eingestellt.

40     Dabei handelt es sich nicht notwendigerweise um oberflächenaktive Substanzen. Sie können makromolekular aufgebaut sein. Ihre Auswahl wird lediglich dadurch eingeschränkt, daß sie bei der Aufarbeitung der fertig polymerisierten ICP gut auswaschbar sein sollen. Für die Synthese von Polyanilin haben sich z. B. Siloxan-Copolymeren bewährt.

45     Zur Erhöhung der Viskosität des Reaktionsmediums und/oder zur Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit kann alternativ bei einer Temperatur von  $\leq 5^\circ\text{C}$  polymerisiert werden.

50     Während bislang außer bei der Polymerisation von PAc (das bei Temperaturen von  $-30$  bis  $-70^\circ\text{C}$  polymerisiert wird) chemisch ausgeführte Polymerisationen (zumeist Suspensionspolymerisationen) bei oberhalb  $+5$  bis  $10^\circ\text{C}$ , überwiegend bei Raumtemperatur ausgeführt wurden, haben sich zur Erzeugung der erfundungsgemäßen intrinsisch leitfähigen Polymerrohstoffe Verfahren bewährt, die bei oder unterhalb  $5^\circ\text{C}$  stattfanden. Dabei ist es wichtig zu vermeiden, daß einer der Reaktionspartner ausfällt (auskristallisiert). Die Temperatur der Suspension wird so hoch gehalten, daß die Reaktion gerade noch stattfindet.

55     Man kann sowohl viskositäts erhöhende Stoffe zusetzen als auch bei erniedrigter Temperatur arbeiten. Aufgrund der vielfach auftretenden Reaktionswärme ist für eine gute Abfuhr derselben zu sorgen. Dies geschieht durch Installation von Wärmeaustauschoberflächen im Reaktor. Zusätzlich ist dies bei der Festlegung der Konzentration, bei der gearbeitet werden soll, zu berücksichtigen. Je niedriger diese gewählt wird, umso höher ist die Wärmekapazität, so daß örtliche Temperaturspitzen vermieden werden. Im allgemeinen arbeitet man mit weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% Monomer in der Lösung bzw. Dispersion.

60     Die Zugabe-Reihenfolge der Reagentien scheint ebenfalls einen gewissen Einfluß auf die Qualität der erfundungsgemäßen Rohstoffe auszuüben. Bevorzugt wird die Zugabe des Polymerisationsreagens (Oxidationsmittels) zur Suspension bzw. Dispersion/Lösung des Monomeren, so daß die Wärmetönung der Reaktion abgeführt werden kann. Im Regelfall erfordert dies bei Reaktionsansätzen mit 100 g Monomer eine Zugabedauer von mehr als 30 Minuten. Ebenfalls vorteilhaft ist es, die Monomerlösung bzw. -dispersion und die Reagentien unterhalb einer Temperatur, bei der die Polymerisation einsetzt, vorzumischen und langsam auf die Anspringtemperatur aufzuwärmen, wonach die Wärmetönung möglichst abgeführt wird.

Vorzugsweise wird das Monomer entsprechend dem Fortschreiten der Polymerisation zudosiert. Im allgemeinen wird die Polymerisation unter starker mechanischer Agitation durchgeführt. Wenn das Monomer in dem verwendeten Verdünnungsmittel nicht löslich ist, werden zur Erzielung einer geeigneten Monomerdispersion übliche Emulgatoren und/oder Dispergierhilfsmittel zugesetzt.

Die Reaktion und Aufarbeitung sollte auch unter Beachtung der Vorschriften in den EP-OS 168 620 und 168 621 zur Herstellung reinerer und homogenerer ICP ausgeführt werden. Dazu ist es bekanntlich vorteilhaft, bei der Aufarbeitung das ICP-Zwischenprodukt durch Kompensation und Komplexierung (d. h. Entladung und anschließende Wieder-Beladung) zu behandeln. Beim Polymerisieren in wäßrigem Medium hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, bei den Aufarbeitungsschritten organische, mit Wasser mischbare Lösungsmittel zuzusetzen und somit den Wassergehalt der Zwischenprodukte stark herabzusetzen. Dies führt leichter zu trocknungsfähigen und wenig aggregierten, erfundungsgemäßen ICP-Rohstoffen. Geeignet sind Ethanol und andere wasserlösliche Alkohole, Ketone wie Aceton, THF, DMSO u. a. So kann das frisch polymerisierte und gewaschene ICP zunächst in Wasser kompensiert (entladen) und anschließend filtriert werden, dann mit organischen Lösungsmitteln aufgenommen, ggf. gemäß EP-OS 168 620 dispergiert und dann weiter gewaschen und filtriert werden, wonach (mit oder ohne anschließende Komplexierung/Beladung) die weiteren Aufarbeitungsschritte zur Vorbereitung der Verwendung der ICP stattfinden.

Es hat sich in einigen Fällen auch als vorteilhaft erwiesen, nach Beendigung der Polymerisationsreaktion die Polymersuspension oder -dispersion auf eine Temperatur oberhalb von 100°C zu erhitzen, wobei dieser Nachbehandlungsschritt erforderlichenfalls unter erhöhtem Druck durchgeführt wird. Bei diesem Temperungsschritt können die ICP in wäßrigem oder organischem Medium vorliegen. Es wurde gefunden, daß sich durch diese Behandlung die Aggregationstendenz der Polymerteilchen bei der weiteren Aufarbeitung vermindern läßt. In manchen Fällen hat es sich ferner bewährt, bei der Aufarbeitung (Waschen, Filtrieren) den Waschlösungen geringe Mengen (0,1 bis 5 Gew.-%) an oberflächenaktiven Substanzen beizugeben. Vorzugsweise wird das Polymerpulver durch Oxidation oder Reduktion oder durch Behandlung mit einer Säure oder Base reversibel in einen leitfähigen oder nichtleitfähigen Oxidations- oder Protonierungszustand überführt, ohne die Form und Größe der Primärteilchen signifikant zu verändern.

Nach den Reinigungs- und Aufarbeitungsschritten und ggf. einer Kompensation oder Komplexierung wird der erfundungsgemäße Rohstoff für die Anwendung in den nachgeschalteten Verarbeitungsverfahren vorbereitet, z. B. getrocknet. Für die Verarbeitung des reinen ICP in Hochdruckverfahren werden, wie früher beschrieben, vorzugsweise sehr gut getrocknete und entgaste Rohstoffe eingesetzt. Für die Anwendung in Polymerblends können auch nur vorgetrocknete erfundungsgemäße Rohstoffe eingesetzt werden; die endgültige Trocknung kann dann bei der Herstellung des Polymerblend stattfinden, zumal die meisten Kunststoffverarbeitungsmaschinen mit Entgasungsmöglichkeiten ausgerüstet sind.

Die erfundungsgemäßen Rohstoffe fallen als Pulver an, deren Primärpartikel zu 80 Gew.-% kleiner als 500 nm sind, wobei diese zu nicht mehr als 20 Gew.-% zu Aggregaten von mehr als 1 µm aggregiert sind. Dies kann man rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen am getrockneten Feststoff und lichtmikroskopischen Untersuchungen entnehmen.

Die lichtmikroskopische Untersuchung erfolgt, indem der erfundungsgemäße Feststoff direkt oder als Konzentrat mit Hilfe eines Innenmischers in einem Testpolymer dispergiert wird. Als Testpolymer eignen sich PCL oder PVC. Die Konzentration des zu dispergierenden Feststoffs beträgt üblicherweise 0,5 Gew.-%. Die Mischung wird dünn ausgepreßt. Man erkennt bei erfundungsgemäßen Rohstoffen eine gleichmäßig stark gefärbte, semi-transparente Masse; die Färbung röhrt von den dispergierten Primärpartikeln her. Zusätzlich erkennt man u. U. undispergierte Teilchen von 0,5–1 µm sowie einzelne gröbere Teilchen.

Die erfundungsgemäßen Rohstoffe lassen sich auch mit Hilfe der Messung der spezifischen Oberfläche charakterisieren. Im Unterschied zu bisher bekannten pulverförmigen ICP-Rohstoffen weisen die erfundungsgemäßen spezifische Oberflächen (gemessen mit der BET-Methode) von mehr als 15 m<sup>2</sup>/g auf.

Die erfundungsgemäßen Rohstoffe können entsprechend den Vorschriften der EP-OS 168 621 als solche verformt werden. Eine gegenüber der EP-OS 168 621 verbesserte Ausführungsform besteht darin, den erforderlichen Druck isostatisch auf das ICP einwirken zu lassen. Dabei wurde gefunden, daß die Herstellung von Formteilen aus leitfähigen Polymeren unter Druck und einer Inertatmosphäre zu besonders homogenen Formteilen führt. Vorformlinge können zunächst unter Verfahrensbedingungen, die keiner besonderen Einschränkung unterliegen, hergestellt werden, es hat sich jedoch gezeigt, daß die Verwendung von Formteilen nach der DE-PS 34 21 993 zu besseren Resultaten führt. Die Anwendung von isostatischem Druck gelingt bei Verwendung von bekannten heiß-isostatischen Pressen, in denen sowohl der Druck als auch die Inertatmosphäre durch Edelgase wie Helium oder Argon bereitgestellt werden.

Besonders überraschend war, daß hierbei ein ursprünglich amorphes Polyanilin, das nach Verformung nach dem Stand der Technik nur eine gewisse Teilkristallinität zeigt, bzw. ein ursprünglich röntgenamorphes Polypyrrrol nach Anwendung von isostatischem Druck im Röntgendiffraktogramm ausgeprägte Teilkristallinität aufweisen.

Zur Ausführung dieser Ausführungsform der Erfindung sind im Prinzip alle Anlagen geeignet, die unter Inertatmosphäre isostatische Drucke erzeugen können und mit denen man zugleich das zu verformende Material bzw. den Vorformling auf die erwünschte Temperatur bringen kann, die oberhalb der Raumtemperatur und unterhalb der Zersetzungstemperatur des betreffenden Stoffes liegt. Als druckübertragendes Medium sind auch Öle geeignet, es sind jedoch Anlagen bevorzugt, in denen Inertgase, z. B. Edelgase wie Helium oder Argon, sowohl zur Bereitstellung der Inertatmosphäre wie auch als Druckübertragungsmedium dienen. Eine besonders geeignete Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, einen Vorformling, der z. B. nach den Vorschriften der DE-PS 34 21 993 hergestellt wurde, unter Inertatmosphäre in einen vakuumdichten bzw. druckdichten Mantel, eine sog. Kapsel, einzubringen und die Kapsel druck- bzw. vakuumdicht zu verschließen, z. B. zu verschweißen.

Die Kapsel besteht vorzugsweise aus Metall. Die Kapsel mit dem Vorformling wird in eine geeignete Anlage, überführt, z. B. in eine Anlage zur Ausführung der sog. Heißisostat-Technik bzw. zur Ausführung von heißem und isostatischem Pressen, wie sie in der Pulvermetallurgie für die Produktion hochwertiger Formteile eingesetzt werden ("Heißisostat-Pressen"). In der Anlage werden der gewünschte Druck, der über 50 bar, vorzugsweise über 200 bar liegen sollte und die gewünschte Temperatur, die oberhalb 35°C liegen sollte und bei den gewählten Bedingungen unterhalb der Zersetzungstemperatur liegen muß, eingestellt. Der Druck wird sodann länger als 10 Minuten lang gehalten, wonach zuerst die Temperatur gesenkt und anschließend der Druck auf Normaldruck heruntergeregt wird. Anschließend kann man die Anlage und dann die Kapsel öffnen. Es ergeben sich sehr homogene Formteile, die je nach gewählten Verfahrensbedingungen und Rohstoffen außerordentlich steif und bruchfest sind.

10 Die erfindungsgemäßen Rohstoffe eignen sich besonders für diese verbesserte Ausführungsform, weil

- bereits aus unbehandelten Pulverrohstoffen sehr homogene Formteile entstehen,
- Vorformlinge aus Pulverrohstoffen in einer Nachbehandlung unter den beschriebenen isostatischen Bedingungen zu Formteilen bisher unerreichtbarer Qualität (Homogenität, mechanische und elektrische Eigenschaften) veredelt werden können,
- niedrigere Drucke als bisher erforderlich angewendet werden können.

20 So sind nunmehr Formteile von nahezu beliebiger Geometrie und Größe aus ICP machbar. Insbesondere läßt die neue höhere Qualität der geformten erfindungsgemäßen ICP eine (z. B. mechanische) Nachbearbeitung zu. Es können also Formteile (Halbzeuge oder Fast-Fertigprodukte) aus erfindungsgemäßen ICP-Rohstoffen verschiedenster chemischer Zusammensetzung hergestellt werden, die durch Nachbearbeitung wie z. B. Schneiden, Bohren, Fräsen, Spanen, Ultraschallbearbeitung, Funkenerosion u. a. in ihre endgültige Form gebracht werden. So erhält man z. B. sehr dünne (< 100 µm) Scheiben oder andere beliebig geformte Bauteile.

25 Die (elektro-)chemischen Eigenschaften dieser Stoffe, die sich bei den Verformungs- und Nachbearbeitungsvorgängen nicht ändern, ermöglichen zusätzlich die Herstellung kompliziert aufgebauter Formteile, da durch (elektro-)chemische Nachbehandlung verschiedene Schichten (isolierende, halbleitende, leitende) oder Strukturen (z. B. Leiterkanäle oder -bahnen und Grenzschichten (z. B. p-n-Übergänge) in oder auf einem Formteil erzeugt werden können. So bieten z. B. die verschiedenen Oxidations- und Protonierungszustände des Polyaniolins die Möglichkeit, die elektrischen Eigenschaften eines Fertigteils je nach den Erfordernissen der gewünschten Anwendung nahezu beliebig zu gestalten.

30 Eine weitere besonders vorteilhafte Verwendungsmöglichkeit der erfindungsgemäßen ICP-Rohstoffe besteht darin, sie in nichtelektrisch leitfähigen Polymeren zu dispergieren. An sich geeignete Verfahren sind in der EP-OS 168 620 beschrieben. Die erfindungsgemäßen Rohstoffe eröffnen aber gegenüber dem Stand der Technik bei Anwendung analoger Dispersionsverfahren erhebliche zusätzliche Vorteile:

- Sie können auch in solchen thermoplastischen Polymeren, deren Löslichkeitsparameter weniger als 8,6 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> beträgt, dispergiert werden,
- es können auch nichtthermoplastische Polymere als Matrixpolymere verwendet werden (duroplastische Harzmassen, Lacke, flüssigkristalline Polymere etc.),
- wie bisher eignen sich Prepolymere, darunter auch solche, die nicht zu thermoplastischen Massen führen
- eine weitere vorteilhafte, durch die neuartigen erfindungsgemäßen ICP-Rohstoffe ermöglichte Ausführungsform der Verwendung von ICP in Blends besteht darin, das komensierte (entladene) ICP darzustellen und in eine Polymermatrix einzuarbeiten, die reaktive Gruppen enthält oder bilden kann, mit denen eine Beladung des ICP erfolgen kann; nützlich sind hierbei z. B. Sulfonsäure- oder andere saure Gruppen enthaltende oder bildende Polymere, wodurch das entladene ICP in der Polymermatrix wieder beladen (komplexiert) wird
- in vergleichbaren Matrixsystemen ergibt sich nunmehr eine erheblich niedrigere kritische Volumenkonzentration (ein niedrigerer Perkolationspunkt), bei der die Polymerblends vom isolierenden in den elektrisch leitfähigen Zustand übergehen: während bisher (vergl. EP-OS 01 68 620, Seite 16, Zeile 12; B. Weßling, H. Volk, Synthetic Metals 18 671—676 [1987], hier: S. 673; B. Weßling, Kunststoffe 76 930—936 [1986]; B. Weßling, "Electrical Conductivity in Heterogeneous Polymer Systems", im Druck/Vortrag gehalten auf der International Winterschool in Kirchberg/Tirol 14.—21. 3. 1987) Perkolation bei ca. 7,5 bis 10 Vol.-% für über die Schmelze hergestellte Polymerblends beobachtet wurde, ist mit den erfindungsgemäßen Rohstoffen Perkolation deutlich unter 7 Vol.-% möglich, z. B. bei 5 bis 6 Vol.-% oder noch niedriger. Gleichzeitig erniedrigt sich die Konzentration an ICP, die zum Erreichen der maximalen (= Sättigungs-)Leitfähigkeit erforderlich ist, von über 40 Vol.-% auf unter 40%, z. B. auf 25 bis 35 Vol.-%.

60 Die Polymerblends weisen je nach Konzentration an ICP vorteilhafte antistatische Eigenschaften auf, die sie gegenüber bekannten leitfähigkeitsformmassen wegen ihres niedrigen Gehalts und des nichtschwarzen optischen Eindrucks hervorheben. Darüber hinaus zeigen sie aber die Eigenschaften, wie sie selbsttragende Filme aus PAc, PPy oder PAni aufweisen, z. B. hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit, der (elektro-)chemischen Reaktivität oder der Thermokraft, wie sie bei leitfähigkeitsgefüllten Compounds nicht erreichbar sind.

65 Die erfindungsgemäßen Rohstoffe finden vorzugsweise nach Ausführung der Nachbehandlungsschritte (Verformung bzw. Polymerblend-Herstellung) Verwendung u. a. in folgenden Bereichen (wobei diese Aufzählung nur beispielhaft und nicht einschränkend ist):

- als elektrische Leiter (z. B. als Druckschalter, Elektrode o. ä.) oder Halbleiter,
- als Schutz vor antistatischen Aufladungen,
- zur Abschirmung von elektromagnetischen Wellen (EMI-Abschirmung),
- als Kondensatoren oder als Ersatz des Elektrolyten in Elektrolytkondensatoren,
- zur Herstellung von Halbleiterbauelementen wie Dioden, Transistoren u. a.,
- als Photoleiter bzw. in der photovoltaischen Energieumwandlung,
- im Verbund mit Metallen oder Halbmetallen oder im Verbund verschiedener leitfähiger Polymerer unter Ausnutzung des thermoelektrischen Effektes als Temperaturfühler (IR-Absorption) oder in der thermovoltaischen Energieumwandlung,
- als Sensoren,
- als Indikatoren, z. B. durch Elektrochromismus,
- in Elektrolyse- oder Elektrosyntheseprozessen, als elektrokatalytische Elektroden (z. B. in Brennstoffzellen),
- in der Photoelektrokatalyse bzw. -synthese,
- im Korrosionsschutz,
- als Elektroden in Akkumulatoren.

Zur Erläuterung der Erfindung sollen die nachfolgenden Beispiele dienen.

Beispiel 1

20

180 g Methansulfonsäure und 120 ml Anilin werden in 1200 ml H<sub>2</sub>O gelöst und dann auf 0°C (Kontrolle der Temperatur, um Ausfällen bzw. Kristallisation zu vermeiden) abgekühlt. Eine gekühlte Lösung von 240 g Peroxydisulfat (Oxidationsmittel) in 1200 ml H<sub>2</sub>O wird langsam zugetropft, so daß die Temperatur nicht über 5°C ansteigt. Das ausgefallene rohe Polymer wird gefiltert und viermal in wässriger Methansulfonsäure-Lösung gewaschen und jeweils filtriert.  
Ausbeute: 202 g. Leitfähigkeit (getrocknetes Pulver, kalt gepreßt): ca. 5 S/cm. Spezifische Oberfläche (BET): 26 m<sup>2</sup>/g.

25

Beispiel 2

30

Gemäß Beispiel 1 können verschiedene Monomere und Gegenionen (Komplexierungsagentien bzw. Protoneierungsmittel bzw. "Dotierungsmittel") verwendet werden sowie unterschiedliche Oxidationsmittel zur Polymerisation eingesetzt werden, so z. B.:

35

Monomer	Lösungs-% Suspensionsmittel	Dotierungsmittel	Oxidationsmittel	
Anilin	H <sub>2</sub> O	HX, wobei X = Halogen, z. B. HCl, HBr, RSO <sub>3</sub> H, z. B. 4-Toluolsulfonsäure	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /katalytische Menge Fe(II)	40
Pyrrol	H <sub>2</sub> O	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> RSO <sub>3</sub> H	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /katalytische Menge Fe(II)	45
Thiopen, substituierte	Nitropropan Nitromethan	wie oben FeCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /katalytische Menge Fe(II)	
Thiophene (3Me-Alkyl-) Dihydroisothianaphthen	Nitrobenzol Nitrobenzol	O <sub>2</sub> , FeCl <sub>3</sub> , RSO <sub>3</sub> H	O <sub>2</sub> , KMnO <sub>4</sub> , FeCl <sub>3</sub>	

50

Beispiel 3

55

Das rohe, gewaschene Polyanilin aus Beispiel 1 bzw. Beispiel 2 wird in Wasser aufgeschlämmt und mit konzentrierter Ammoniaklösung versetzt, bis die Suspension stark alkalisch reagiert. Dann wird wie in der EP-OS 01 68 620 beschrieben verfahren und das kompensierte (neutralisierte bzw. entladene) rohe Polyanilin gewonnen. Dieses wird mit Wasser so lange gewaschen und nach jeder Waschoperation filtriert, bis die Waschwässer nur noch schwach alkalisch reagieren. Der letzte Filterkuchen wird in DMSO aufgenommen und z. B. unter Einsatz von Ultraschall dispergiert. Zur Beseitigung restlicher Aggregate wird durch ein Schwarzbandfilter filtriert und das Filtrat anschließend mit der doppelten Menge Isopropanol versetzt. Nach zwei Tagen wird das ausgefallene kompensierte Polyanilin abfiltriert und mehrfach mit Isopropanol gewaschen.  
Spezifische Oberfläche (BET): 26 m<sup>2</sup>/g

60

Beispiel 4

65

In analoger Weise wird mit den anderen gemäß Beispiel 2 gewonnenen Polymeren verfahren.

## Beispiel 5

5 Die gemäß den Beispielen 1 bis 3 gewonnenen erfundungsgemäßen Rohstoffe werden getrocknet und im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Es werden voneinander sehr gut unterscheidbare, zum Teil isoliert vorliegende, zum Teil in Agglomeraten vorliegende Primärpartikel von < 250 nm gefunden. Die kleinsten Primärpartikel weisen Größen von 10 bis 20 nm auf. Der Anteil an größeren Aggregaten liegt unter 20%.

## Beispiel 6

10 Das nach Beispiel 3 gewonnene kompensierte, intrinsisch leitfähige Polymer wird gemäß den Vorschriften EP-OS 168 620 in Polyethylenglykol (PEG) in einer Konzentration von 40% dispergiert. Das PEG-PAni-Konzentrat wird während oder nach der Herstellung getrocknet und anschließend in der für nichtlinear optische Anwendungen geeigneten Konzentration in Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Polycarbonat (PC) in einem Extruder verdünnt.

15 Beispiel 7

20 Die gemäß den Beispielen 1 bis 3 (bei letzteren wird wieder mit  $H^+X^-$  komplexiert) gewonnenen intrinsisch leitfähigen Polymeren werden nach der letzten Waschoperation mit Aceton, das mit Wasser mischbar ist, gewaschen, um die anschließende Trocknung zu erleichtern, und dann in Polycaprolacton (PCL), Polyethylen-oxid, Ethylen-Acrylsäure-Copolymeren oder Polyvinylpyrrolidon gemäß den Vorschriften der EP-OS 168 620 in einer Konzentration von z. B. 75 Vol.-% dispergiert und während oder nach der Herstellung der Dispersion intensiv getrocknet. Die Konzentrate der intrinsisch leitfähigen Polymeren werden anschließend in der gewünschten Konzentration in den für die weitere Anwendungen gewünschten Polymeren, die thermoplastisch oder nichtthermoplastisch sein können, verdünnt.

25

## Beispiel 8

30 100 ml 70%ige Methansulfonsäure, 60 ml Anilin und 10 g Polysurf CG 6 (ein niedermolekulares Polyestercopolymer der Fa. Atlas Chemie) werden in 800 ml H<sub>2</sub>O gelöst. Getrennt davon werden 100 g Ammoniumperoxydisulfat in 500 ml H<sub>2</sub>O gelöst. Beide Lösungen werden auf 0°C gekühlt und anschließend schnell vereinigt. Die Reaktionswärme muß schnell abgeführt werden. Nach dem Abfiltrieren erfolgt die Reinigung gemäß Beispiel 1. Ausbeute: 95 g. Leitfähigkeit (getr. Pulver, kalt gepreßt): ca. 3 S/cm. Durchschnittliche Teilchengröße (REM): ca. 0,2 µm.

35

## Beispiel 9

40 500 ml ABIL B 9950 (ein Siloxan-Copolymer der Firma Th. Goldschmidt AG), 200 ml 28%ige Salzsäure und 120 ml Anilin werden in 500 ml H<sub>2</sub>O gelöst und auf -5°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wird eine Lösung von 180 g Peroxydisulfat in 400 ml H<sub>2</sub>O langsam zugetropft. Nach 20 h wird das ausgefallene Polyanilin abfiltriert und viermal gemäß Beispiel 1 mit 1,5 M Salzsäure gereinigt. Ausbeute: 210 g. Leitfähigkeit (getr. Pulver, kalt gepreßt): ca.  $5 \times 10^{-1}$  S/cm. Spezifische Oberfläche (BET): 20 m<sup>2</sup>/g; durchschnittliche Teilchengröße: ca. 0,1 µm.

45

## Beispiel 10

50 Das Produkt aus Beispiel 1 oder das wieder komplexierte Produkt aus Beispiel 3 wird intensiv getrocknet bis auf einen Restlösungsmittelgehalt von < 0,5% und anschließend in einer Kugelmühle vermahlen. Zu diesem Pulver wird in einem Mischer Polysurf CG 6 im Verhältnis 3 : 1 (ICP : CG 6) zugegeben. Dieses Produkt wird in der gewünschten Konzentration in den für die weiteren Anwendungen gewünschten Polymeren dispergiert (vgl. Beispiel 11). Die nachfolgende Tabelle enthält die Meßwerte für die Leitfähigkeit bei Dispergierung unterschiedlicher Mengen in PCL.

55

60

65

## Vol.-% PAni Leitfähigkeit (S/cm)

34	4,4	
25	2,9	
16	1,7	5
12	$6 \times 10^{-1}$	
11	$4 \times 10^{-1}$	
10	$2 \times 10^{-1}$	
9	$1 \times 10^{-1}$	
8	$1 \times 10^{-1}$	10
7	$7 \times 10^{-2}$	
6,5	$6 \times 10^{-2}$	
6	$4 \times 10^{-2}$	
5	$2 \times 10^{-2}$	
4,5	$6 \times 10^{-3}$	15
4	$5 \times 10^{-3}$	
3,7	$2 \times 10^{-3}$	
3,4	$3 \times 10^{-6}$	
3	$8 \times 10^{-7}$	
2,7	$1 \times 10^{-11}$	20
2,5	$9 \times 10^{-12}$	

## Beispiel 11

Ein gemäß den Beispielen 1 bis 4 gewonnenes und gemäß Beispiel 7 behandeltes, zu Polymerblends verarbeitbares Polyanilin zeigt nach Dispergierung in PCL die folgende Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Volumenkonzentration; Versuch 1 ist graphisch in Fig. 1 dargestellt.

Vol.-% PAni	Leitfähigkeit (S/cm) Versuch 1	Versuch 2	30
34	1,5	2,0	
25	$2 \times 10^{-1}$	$2 \times 10^{-1}$	
16	$1 \times 10^{-1}$	$5 \times 10^{-1}$	35
12	$8 \times 10^{-2}$	$7 \times 10^{-2}$	
11	$9 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-2}$	
10	$6 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2}$	
9	$3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$	
8	$4 \times 10^{-4}$	$9 \times 10^{-4}$	40
7	$8 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-6}$	
6,5	$2 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-6}$	
6	$3 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-6}$	
5	$4 \times 10^{-7}$	$9 \times 10^{-6}$	45
4,5	$1 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-7}$	
4	$9 \times 10^{-9}$	$5 \times 10^{-7}$	
3,7		$8 \times 10^{-9}$	

Nicht den Vorschriften der Erfindung entsprechendes Polyanilin bzw. Polypyrrol zeigen eine Perkolationskurve gemäß dem Diagramm der Fig. 2.

## Beispiel 12

Ein gemäß den voranstehenden Beispielen erzeugtes Konzentrat von Polyanilin-Hydrochlorid in PCL wird mit 7% Leitruß (Ketjenblack EC) und mit 2% mit Barium-Cadmium-Stearat vorstabilisiertem chlorierten Polyethylen in der Schmelze vermischt und zu Elektrodenbändern extrudiert bzw. verpreßt. Die Elektroden werden in Bechergläser gestellt, die durch eine Salzbrücke verbunden sind. Einem der beiden Bechergläser wird Wasserstoffperoxid in 1-N Salzsäure zugesetzt, während in das andere Becherglas Hydrazin in 1-N Ammoniaklösung gegeben wird. Es ergibt sich eine Spannung von 800 mV (stromlos) und ein maximaler Anfangsstrom von 2,1 mA.

## Beispiel 13

Ein gemäß den voranstehenden Beispielen erhaltenen Blend aus Polyanilin- $\text{MeSO}_3\text{H}$  in Weich-PVC wird auf Silberelektroden aufgepreßt; gemäß der Anordnung in Fig. 3A wird eine Kontaktstelle mit Infrarot bestrahlt, die andere beschattet. Es ergibt sich eine lineare Abhängigkeit von  $U_{th}[\text{mV}]$  vs  $T[\text{K}]$  und eine Thermospannung von 0,95 mV/100 K, vergl. Fig. 3B.

Beispiel 14

Das Produkt aus Beispiel 10 wird in einer Konzentration von 1% in einer Polyurethan-Matrix dispergiert. Nach Lagerung im Normalklima (20°C, 55% rel. Luftfeuchte) über 24 h ist die transparente Folie antistatisch (10<sup>8</sup> bis 10<sup>10</sup> Ω Durchgangs- bzw. Oberflächenwiderstand).

Beispiel 15

10 Ein gemäß den Beispielen 1 bis 4 hergestelltes Produkt wird unter Inertatmosphäre gekapselt, die Kapsel in eine Heißisostatpresse gestellt. Die Presse wird auf 220°C aufgeheizt und der Druck auf 1100 bar gebracht. Der Druck wird 60 Min. gehalten, anschließend wird zunächst abgekühlt und dann langsam entspannt. Aus der Kapsel kann man ein kompaktes, mechanisch sehr festes Formteil entnehmen, dessen Leitfähigkeit und Elementaranalyse dem Ausgangsprodukt entspricht.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**

3729566

Nummer:  
Int. Cl.<sup>4</sup>:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

Fig. : 43:11  
37 29 566  
C 08 G 85/00  
4. September 1987  
16. März 1989

Leitfähigkeit

S/cm

10<sup>1</sup>

10<sup>0</sup>

10<sup>-1</sup>

10<sup>-2</sup>

10<sup>-3</sup>

10<sup>-4</sup>

10<sup>-5</sup>

10<sup>-6</sup>

10<sup>-7</sup>

10<sup>-8</sup>

10<sup>-9</sup>

10<sup>-10</sup>

10<sup>-11</sup>

10 20 30 40 50 60 70 Vol.-%

x

Fig.1

908 811/231

3729566

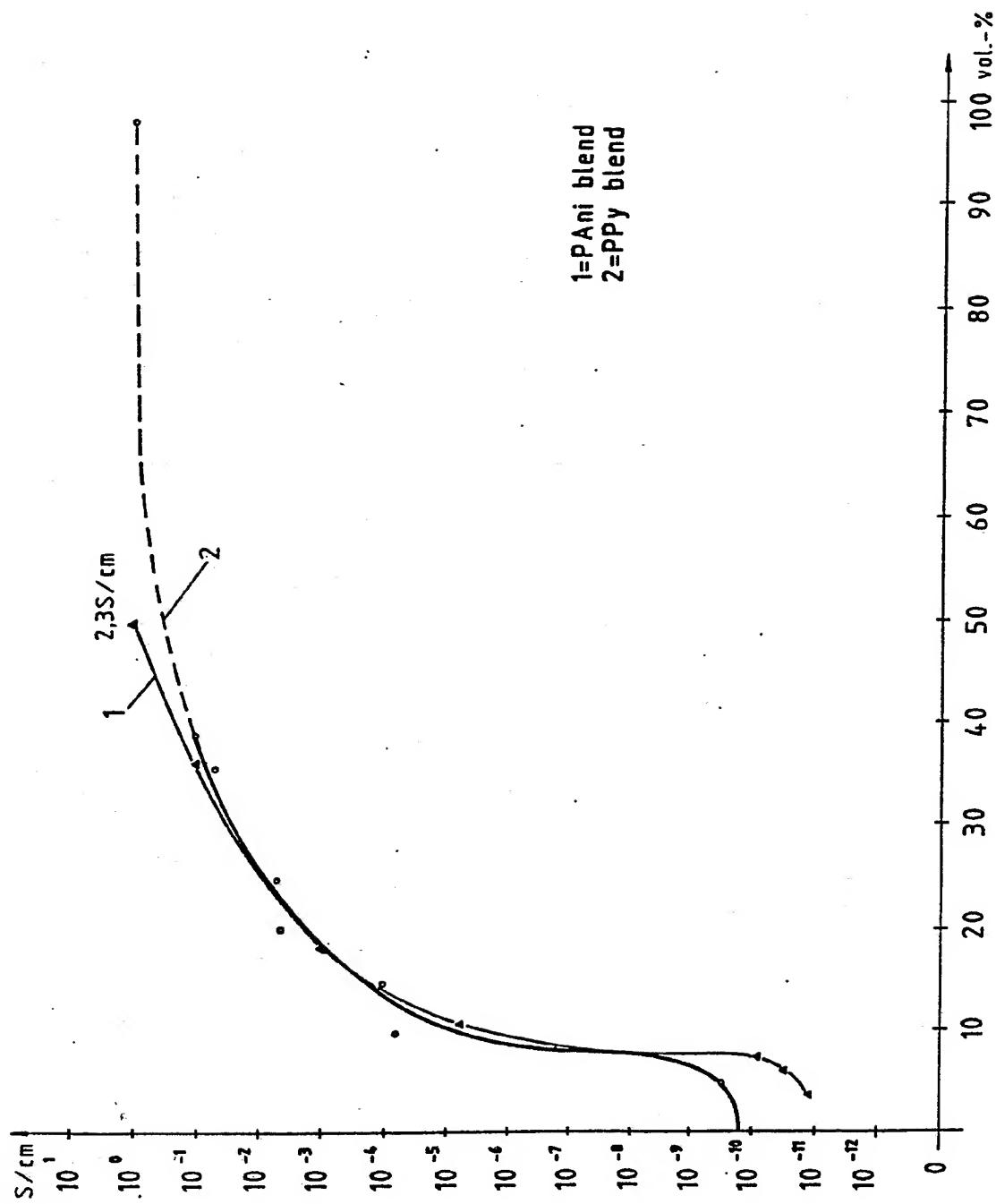


Fig. 2

3729566

45

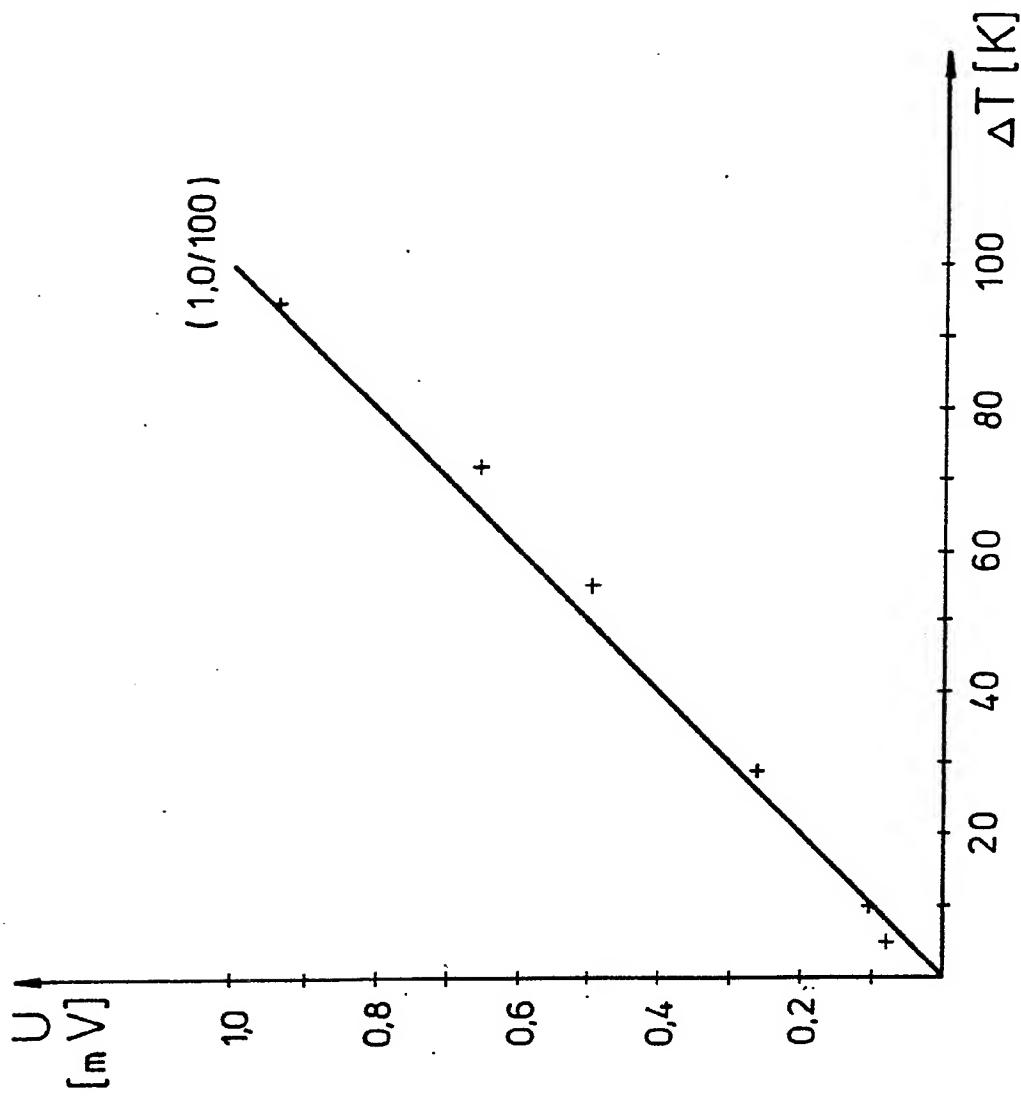


Fig. 3B

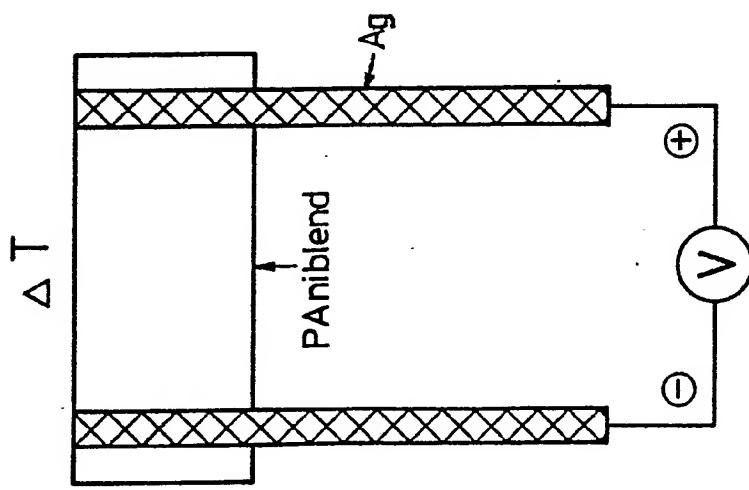


Fig. 3A

ORIGINAL INSPECTED